

Реакции 1-нитронафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-онов с алифатическими аминами

Каргина О.И., Вигант М.В., Горностаев Л.М.

Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, ул. А. Лебедевой, 89, 660049, г. Красноярск, Факс: 391 217 1717; тел: 391 217 1729 E-mail: gornostaev@kspu.ru

На примере реакций 1-нитронафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-онов с аминами обнаружена высокая нуклеофильная подвижность нитрогруппы и получены 1-аминонафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-оны.

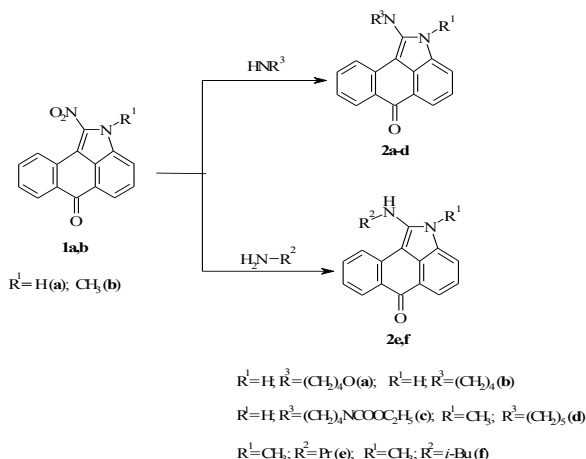
Введение

Нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-оны (пирролантроны) перспективны для практического использования в разных областях техники [1]. Перспективы практического использования пирролантронов связывают в основном с их люминесцентными свойствами. Недавно были предложены новые удобные способы получения [2,3] простейшего нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-она, что позволяет вести расширенный поиск его производных.

Результаты и обсуждение

Ранее сообщалось [4], что положение 1 в субстратах **1a,b** чувствительно к действию нуклеофилов. Нами получены данные о взаимодействии 1-нитронафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-онов (**1a,b**) с первичными и вторичными алифатическими аминами. Найдено, что пирролантроны **1a,b** легко взаимодействуют с аминами путем нуклеофильного замещения нитрогруппы (Схема 1):

Схема 1



Следует отметить, что в моноциклических пирролах нитрогруппа подвергается нуклеофильному замещению только при наличии в кольце других активирующих заместителей [5]. Так, при действии пиперидина на N-метил-2,5-динитропиррол образуется N-метил-2-пиперидино-5-нитропиррол [6].

Высокую чувствительность пирролантронов **1a,b** к аминам можно объяснить структурными особенностями этих веществ, а именно

электроноакцепторным влиянием антронового ядра на пиррольный цикл.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H регистрировали на приборе «Bruker DRX» (500 МГц) в DMSO- d_6 , внутренний стандарт – Me_4Si . Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент толуол/ацетон (4:1)). Температуру плавления измеряли на микронагревательном столике «Voetius».

Исходные соединения **1a,b** были синтезированы по известной методике [4].

1-Морфолинонафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он

(2a). Растворяют 0.6 г (2.27 ммоль) **1a** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл морфолина. Кипятят 3 часа, охлаждают и добавляют 3 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.58 г (92%), т. пл. 306 – 307 °C (из толуола). Спектр ЯМР 1H : 3.52-3.62 (4H, т, 2CH₂ морфолин); 3.91 – 3.99 (4H, т, 2CH₂ морфолин); 7.33 – 7.40 (2H, м, H-4,8); 7.61 – 7.66 (1H, д, H-3); 7.71 – 7.76 (1H, т, H-7); 7.79 – 7.83 (1H, д, H-5); 7.86 – 7.90 (1H, д, H-9); 8.35 – 8.40 (1H, д, H-6); 11.8 (1H, с, NH).

Найдено, %: C 75.13; H 4.92; N 8.76. C₁₉H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 75; H 5.26; N 9.21.

1-Пирролидинонафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он

(2b). Растворяют 0.6 г (2.27 ммоль) **1a** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл пирролидина. Кипятят 20 минут, охлаждают и добавляют 3 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.52 г (80%), т.пл. 243 – 244 °C (из толуола).

Спектр ЯМР 1H : 2.03 – 2.07 (4H, м, 2CH₂ пирролидин); 3.75 – 3.79 (4H, т, 2CH₂ пирролидин); 7.23 – 7.30 (2H, м, H-4,8); 7.45 – 7.47 (1H, д, H-3); 7.61 – 7.65 (1H, т, H-7); 7.81 – 7.83 (1H, д, H-5); 7.93 – 7.96 (1H, д, H-9); 8.40 – 8.43 (1H, д, H-6); 11.3 (1H, уш.с. NH).

Найдено, %: C 79.12; H 5.63; N 9.29. C₁₉H₁₆N₂O. Вычислено, %: C 79.16; H 5.55; N 9.72.

1-Этоксикарбонилпиперазинонафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он

(2c). Растворяют 0.6 г (2.27 ммоль) **1a** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл этоксикарбонилпиперазина. Кипятят 4 часа, охлаждают и добавляют 4 мл воды. Выпавший

осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.66 г (79%).

Спектр ЯМР ^1H : 1.22 - 1.26 (3H, т, OCH_2CH_3); 3.39 - 3.43 (4H, т, 2CH_2 пиперазин); 3.72-3.78 (4H, 2CH_2 пиперазин); 4.10 - 4.15 (2H, к, OCH_2CH_3); 7.35 - 7.39 (2H, м, H-4,8); 7.63 - 7.65 (1H, д, H-3); 7.72 - 7.76 (1H, т, H-7); 7.82 - 7.86 (1H, д, H-5); 7.87 - 7.90 (1H, д, H-9); 8.36 - 8.39 (1H, д, H-6); 11.4 (1H, с, NH). Найдено, %: C 70.66; H 5.24; N 11.02. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.40; H 5.60; N 11.20.

1-Пиперидино-N-метилнафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он (2d). Растворяют 0.7 г (2.5 ммоль) **1b** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл пиперидина. Кипятят 30 минут, охлаждают и добавляют 3 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.45 г (56%), т.пл. 193 – 194 °C (из толуола).

Спектр ЯМР ^1H : 1.74 – 1.83 (6H, м, 3CH_2 пиперидин); 3.43 – 3.49 (4H, т, 2CH_2 пиперидин); 3.85 (3H, с, CH_3); 7.37 – 7.41 (1H, т, H-4); 7.44 – 7.47 (1H, т, H-8); 7.74 – 7.78 (1H, т, H-7); 7.79 – 7.81 (1H, д, H-3); 7.90 – 7.93 (1H, д, H-5); 8.10 – 8.13 (1H, д, H-9); 8.34 – 8.37 (1H, д, H-6).

Найдено, %: C 79.42; H 6.23; N 8.89. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 79.74; H 6.33; N 8.86.

1-Пропиламино-N-метилнафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он (2e). Растворяют 0.7 г (2.5 ммоль) **1b** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл пропиламина. Кипятят 40 минут, охлаждают и добавляют 3 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.58 г (79%), т.пл. 235 – 236 °C (из толуола).

Спектр ЯМР ^1H : 0.89 - 0.93 (3H, т, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.65 - 1.73 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.47 - 3.52 (2H, к, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3.8 (3H, с, CH_3); 6.51 - 6.55 (1H, т, NH); 7.30 - 7.35 (2H, м, H-4,8); 7.64 - 7.65 (1H, д, H-3); 7.67

- 7.71 (1H, т, H-7); 7.85 - 7.87 (1H, д, H-5); 8.07 - 8.10 (1H, д, H-9); 8.37 - 8.40 (1H, д, H-6).

Найдено, %: C 78.62; H 6.18; N 9.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78.62; H 6.21; N 9.65.

1-изо-Бутиламино-N-метилнафто[1,2,3-cd]индол-6-(2H)-он (2f). Растворяют 0.7 г (2.5 ммоль) **1b** в 5 мл этилцеллозольва и добавляют 1 мл изо-бутиламина. Кипятят 40 минут, охлаждают и добавляют 4 мл воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой. Выход 0.58 г (76%), т. пл. 183 - 184 °C (из толуола).

Спектр ЯМР ^1H : 0.90 - 0.93 (6H, д, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.3 (1H, с, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.36 - 3.40 (2H, т, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.8 (3H, с, CH_3); 6.61 - 6.65 (1H, т, NH); 7.30 - 7.34 (2H, м, H-4,8); 7.63 - 7.65 (1H, д, H-3); 7.67 - 7.71 (1H, т, H-7); 7.84 - 7.86 (1H, д, H-5); 8.10 - 8.12 (1H, д, H-9); 8.38 - 8.40 (1H, д, H-6).

Найдено, %: C 78.84; H 6.72; N 9.19. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 78.94; H 6.58; N 9.21.

Библиографический список

- 1 Пат. №200683 Япония. Organic electroluminescent devices / Takahashi N., Iizumi Y. // Jpn. Kokai Tokyo Koho JP. C. A. **2000**, v.133-112220t.
- 2 Горностаев Л.М., Береснев В.А., Лаврикова Т.И., Мезрина И.Л. // *Журнал Органической Химии*. **2004**. Т 40. С. 555
- 3 Горностаев Л.М., Береснев В.А. // *Журнал Органической Химии*. **2006**. Т 42. С. 632.
- 4 Казанков М.В., Садовых Е.Г. // *Химия Гетероциклических соединений*. **1978**. С. 1356.
- 5 Джоуль Дж., Милс К. *Химия гетероциклических соединений*. М.: Мир, **2004**. 728 с.
- 6 Doddi G., Mencarelli P., Stegel F., *Journal Chemical Society D: Chemical Communication*. **1975**. С. 273.